



《高分子纳米复合材料》中层状高分子纳米复合材料 结构-性能构效关系的形象化教学

李仲伟*, 高 生, 井涑荣, 张云强, 张 献, 姚金水

(齐鲁工业大学(山东省科学院)材料学院, 济南 250353)

摘要:使用蒙脱土等层状硅酸盐制备层状高分子纳米复合材料是高分子纳米复合材料的三大制备方式之一,蒙脱土在聚合物中的结构对复合材料的性能有重要影响,因此存在着蒙脱土结构-纳米复合材料性能的构效关系。只有充分理解这种构效关系,才能完全掌握层状纳米材料给高分子材料的性能带来的巨大提升。传统的教学方式抽象枯燥,导致学生不能完全掌握。为了达到更好的教学效果,作者将这种构效关系与生活中的名菜进行了类比,画出精美的对应关系图片,通过形象化教学方式,在寓教于乐中增强学生的理解和掌握。实践证明,学生对构效关系掌握全面,教学效果良好,为广大学生认可。

关键词:层状高分子纳米复合材料; 结构-性能构效关系; 形象化教学

引言

在纳米尺度上的材料即纳米材料拥有着与宏观尺寸材料不同的性能,如量子点发光频率随粒径变化的光学性质、熔点随粒径减小而减小的热学性质、通过修复表面降低摩擦系数的润滑性质、提高接触角的超疏水性等^[1]。随着对纳米材料如纳米 SiO_2 、石墨烯、蒙脱土等的深入研究,它们的优异性能得到了充分发掘,并且在高分子材料上得到了广泛应用。由此制备的高分子纳米复合材料相比于传统型聚合物基复合材料,在力学性能、热学性能、摩擦性能、阻燃性能等方面得到了巨大提升,尤其是在力学性能上更是体现出同步增强增韧效应^[1],而传统型聚合物基复合材料在强度和韧性方面往往不能兼顾。

纳米材料加入聚合物中后,复合材料的结构在改变的同时其性能也随之改变,其中尤以蒙脱土为代表的层状纳米材料带来的结构更具有颠覆性。蒙脱土的使用方式不同,产生的结构也不同,而不同的结构又会带来不同的性能,有的是传统型的聚合物基复合材料,有的是不同性能的层状高分子纳米复合材料,因此产生了蒙脱土结构-复合材料性能的构效关系。作为高分子纳米复合材料的三大制备方式之一,层状高分子纳米复合材料是《高分子纳米复合材料》课程的核心内容,教学过程中以科研数据为基准、通过教师讲解及课堂讨论的方式,依然存在认知抽象的问题,学生难以建立直观的联系,还停留在浅层次的认识,印象不深刻,难以理解这种制备方式对高分子纳米复合材料带来的结构上和性能上的改变。从往年的测验情况看,学生在此丢分严重,因此如何让学生充分理解和掌握这种构效关系给《高分子纳米复合材料》课程教学带来了极大的挑战。为了增强学生对构效关系的理解和掌握,作者使用形象化教学的方法^[2,3],将此构效关系与生活中的事物相联系,教学过程生动形象,教学内容直观易懂,课堂讨论氛围热烈活跃,提高了学生在教学过程中的参与程度,在寓教于乐中便可轻松掌握该构效关系。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.10.015

收稿:2021-12-04;修回:2022-03-05;

基金项目:齐鲁工业大学(山东省科学院)2020年教学改革研究项目(课程专项改革)(kczx202040),齐鲁工业大学(山东省科学院)优秀教学团队建设项目(2022jxt004);

* 通讯联系人:李仲伟(1978-),男,博士,副教授,主要从事高分子材料专业的研究与教学,研究领域为聚醚及其有机催化剂的合成及性能。E-mail: lizhongwei@qlu.edu.cn.

1 结构-性能构效关系

层状高分子纳米复合材料的制备是将聚合物或单体与改性层状蒙脱土(又称有机蒙脱土)进行混合,在有机亲和作用下,聚合物插入蒙脱土层间或者单体插入蒙脱土层间再实施聚合,得到的产物即层状高分子纳米复合材料。相比于聚合物,单体分子小,更容易钻入层状蒙脱土的层间,经过原位聚合后,性能更优。该产物有图 1 所示的三种结构。蒙脱土加入聚合物后,因蒙脱土具有亲水性,而聚合物具有亲油性,这种油水不相容性导致蒙脱土与聚合物存在明显的界面,相互作用力微弱,因此蒙脱土依然堆积在一起,没有发生任何变化,层间也没有聚合物,它只是被聚合物包围着,仅仅起到了填充增强的作用,为传统型聚合物基复合材料,如图 1(a)所示。表 1 显示了不同蒙脱土类型带来性能上的变化^[4],加入蒙脱土形成了传统型聚合物基复合材料,拉伸强度仅有 8%的提升,但是冲击强度却有 31%的降低。

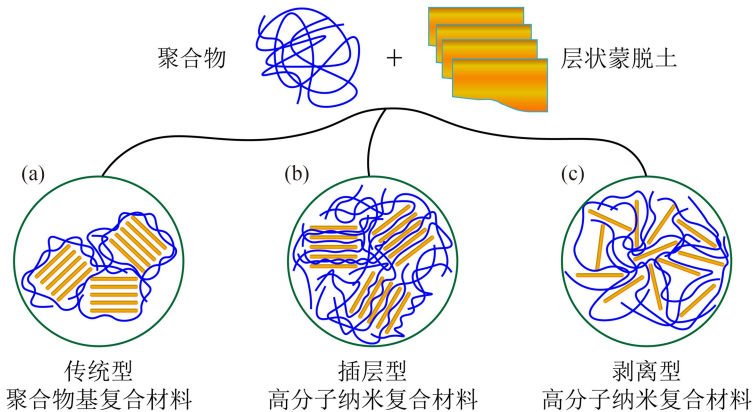


图 1 层状蒙脱土与聚合物复合后得到的三种结构示意图

Figure 1 Scheme of three structures existing in layered montmorillonite and polymer composite

表 1 各种类型的蒙脱土对不饱和聚酯性能的影响

Table 1 Effect of various montmorillonite on the properties of unsaturated polyester

蒙脱土类型	蒙脱土用量(%)	拉伸强度(MPa)	冲击强度(kJ/m ²)	巴氏硬度	热形变温度(℃)
不饱和聚酯	0	44.1	6.32	12.4	86.2
蒙脱土	4.0	47.8	4.35	13.3	89.8
改性蒙脱土	4.0	71.2	9.63	13.8	110.4

图 1(b)的蒙脱土经有机阳离子改性剂改性后,蒙脱土层间的水合阳离子变为有机阳离子,其性质发生了变化,即由原来的亲水性转变为亲油性,同时层间距由 1 nm 左右扩大至 2 nm 左右^[5],这两种改变使聚合物能够有效插入蒙脱土层间,两者形成较强的界面相互作用。由于蒙脱土单层厚度在 1 nm 左右,与分布在层间的聚合物一起,形成了纳米复合材料,因此归属于插层型高分子纳米复合材料。使用表 1 中的改性蒙脱土后,在同等用量下,纳米复合材料的拉伸强度提高了 61%,冲击强度提高了 51%,热形变温度则提高了 28%,硬度提高了 11%,这些性能的大幅度提升说明插层型的高分子纳米复合材料拥有比传统聚合物基复合材料更高的性能。需要说明的是复合材料中增强相的用量对于性能也会产生强烈的影响,传统的聚合物基复合材料为了获得高强度,用量普遍在 20%左右。而高分子纳米复合材料中纳米材料用量一般在 5%以内就能达到最优性能,用量再高就会产生团聚,性能反而下降。为了便于在性能上的比较,都采用相同的用量,且用量控制在 5%以内。

图 1(c)中改性蒙脱土的片层结构在聚合物强力作用下被破坏,层与层之间发生分离,类似于每个片层被剥离出来,各个剥离的片层分散在聚合物中,实现了以纳米尺度与聚合物的混合,形成剥离型高分子

纳米复合材料。剥离型结构能够使蒙脱土单个片层在聚合物基体中均匀分散,而不是像插层型那样还是以完整的结构在聚合物中分散。剥离后的片层增大了与聚合物的界面接触面积,从而使两者之间的相互作用得以最大化,能够在最大程度上改善高分子纳米复合材料的力学性能。相比于插层型高分子纳米复合材料,蒙脱土的用量可以更低。文献研究显示^[6],在 5% 用量下,剥离型高分子纳米复合材料的拉伸模量比插层型的提高了 12%,弯曲模量则提高了 7%。

因此只有后两者在性能上有大幅度提升,是认可的高分子纳米复合材料。在教学过程中,作者发现这三种结构即使讲得再深入,由于缺乏感性认识,内容抽象且枯燥,学生很容易过目即忘,导致无法全面掌握由此产生的结构-性能的构效关系,有甚者对这三种结构都分辨不清。即使当时明白了,由于理解不到位,记忆不深刻,依旧容易忘记。

2 结构-性能构效关系的形象化教学

为了让学生充分理解三种结构及其产生的结构-性能构型关系,作者尝试与生活中的事物相关联,使用启发式形象化的教学方法,提高学习趣味性,以加深印象增强理解。作者发现这三种结构恰好与一道名菜完全一致。因此在教学过程中,作者首先利用图 1 的示意图给学生讲清楚三种结构,结合文献提供的研究数据,理顺结构-性能的构效关系,给学生清晰的对应关系。示意图让学生产生直观印象,文献的佐证让学生有了对构效关系的初步认识,此时加入一项讨论题,题目是“蒙脱土与聚合物复合后的结构可以与哪道菜相对应,它们是如何对应的?”。学生踊跃表达自己的观点,有同学立即想到了汉堡,汉堡确实可以形成层状结构,但是只能对应其中的一种,即图 1(b),对应关系不足。有的学生想到了驴肉火烧,有的同学直接表示看着这些菜,感觉饿了,讨论气氛相当活跃。在作者的深入启发下,终于有学生说出了“泥鳅钻豆腐”这道菜,但是在与图 1 的对应关系上分析不全。作者将泥鳅比作聚合物,豆腐比喻成蒙脱土,画出了图 2 所示的对应关系,通过精美的对照图,更有利于加深学生的印象。

图 2(a)中,若没有控制好烹饪条件,泥鳅并不钻入豆腐,这道菜变成了泥鳅炖豆腐而非泥鳅钻豆腐,就像聚合物只是围绕在蒙脱土周围,得到的只是传统的聚合物基复合材料,并不是高分子纳米复合材料;

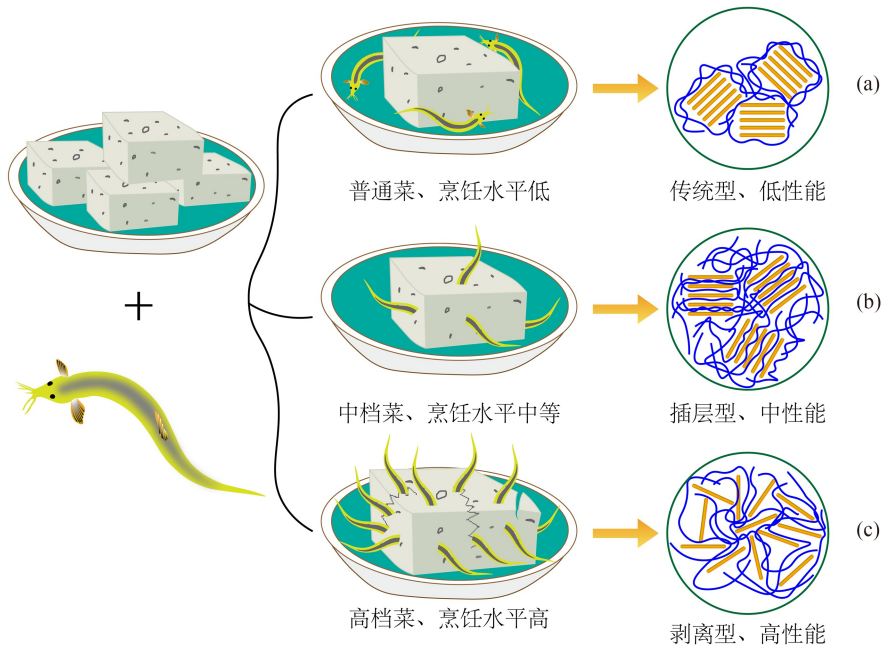


图 2 泥鳅钻豆腐与层状高分子纳米复合材料结构对应示意图

Figure 2 Structural relationship between the famous dishes of loach drill tofu and the layered polymer nanocomposites

当有少数泥鳅钻入豆腐时,如图 2(b),才会变成真正的泥鳅钻豆腐的菜,此时烹饪水平尚未最优,即聚合物插入蒙脱土层间才会形成插层型高分子纳米复合材料,该材料的性能也并非最优;当有很多泥鳅钻入豆腐时,如图 2(c)所示,豆腐形状变化大,甚至发生破碎,菜如其名,显示了超高的烹饪水平,同样大量聚合物钻入蒙脱土层间后,蒙脱土发生剥离,产生了剥离型高分子纳米复合材料,从图 1(c)的分析可知剥离型结构能够带来最优的性能。显然对于泥鳅钻豆腐这道菜来说,存在着豆腐中泥鳅数量-烹饪水平的对应关系,即高档菜(豆腐中钻入泥鳅多、烹饪水平高、观赏价值高且味道好)>中档菜(豆腐内仅钻入少量泥鳅、烹饪水平中等、有味道)>普通菜(豆腐中无泥鳅钻入、烹饪水平低)。此顺序完全对应于层状高分子纳米复合材料的结构-性能的构效关系,即剥离型>插层型>传统型。

3 教学效果

除了上述构效关系外,在蒙脱土的有机化改性中有机阳离子改性剂相当于潜入敌人的间谍,聚合物大军来临时,与间谍里应外合,就很容易插层到有机化的蒙脱土中,而未改性的蒙脱土没有间谍里应外合,普通聚合物无能为力;阳离子聚合物则自带间谍功能,能迅速打入敌人内部,从而能够插层到未改性蒙脱土层间,最终构成了聚合物结构-蒙脱土类型的对应关系,这种对应关系能够有助于学生对层状高分子纳米复合材料的理解和掌握。

从后续测验来看,学生对此印象特别深刻,相关内容作答正确,取得了较好教学效果。在对选修该课程的 157 位大三学生关于“对于李仲伟老师的讲解,我给多少分?”的问卷调查中,71.34%的学生给出了满分评价,总认可度达 99.36%,如图 3 所示,表明这种教学方式得到广大学生的认可。

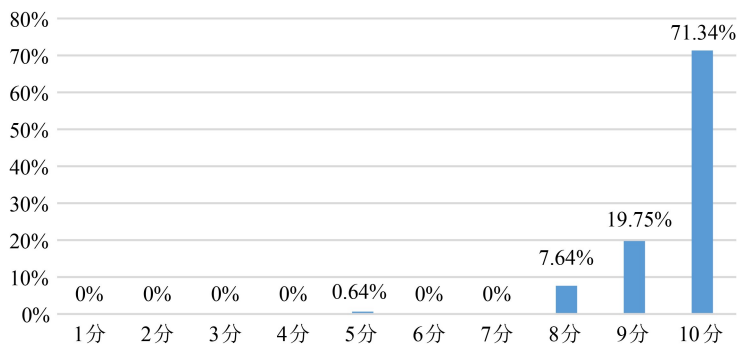


图 3 针对 157 位学生的问卷调查
Figure 3 A questionnaire survey of 157 students

4 结语

通过将抽象枯燥的构效关系转化为与生活中事物关联性的形象化教学,辅以启发式的教学方式结合精美的图片联系,学生迅速且牢固的掌握了层状高分子纳米复合材料结构-性能的构效关系,加深了对高分子纳米复合材料课程的理解和记忆,为以后从事科学研究等相关工作打下良好的基础。

参考文献:

[1] 李仲伟, 黄梅英, 王富忠. 高分子纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2020: 34~40.
[2] 孙鹏飞, 范曲立. 广州化工, 2021, 49(17): 169~170.
[3] 白静静, 王林艳, 翟燕, 李振中. 山东化工, 2019, 48(11): 142~143.
[4] Zhang Y, Cai Q, Jiang Z, Gong K. J Appl Polym Sci, 2004, 92 (3): 2038~2044.
[5] Bee S L, Abdullah M A, Mamat M, Bee S T, Sin L T, Hui D, Rahmat A R. Compos Part B:Eng, 2017, 110: 83~95.
[6] Lee Y H, Kuboki T, Park C B, Sain M, Kontopoulou M. J Appl Polym Sci, 2010, 118 (1): 452~461.

Visualization Teaching of Structure-Property Relationship of Layer Polymer Nanocomposites

LI Zhong-wei^{*}, GAO Sheng, JING Lai-ying, ZHANG Yun-qiang, ZHANG Xian, YAO Jin-shui
(School of Materials Science and Engineering, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Sciences,
Jinan 250353, China)

Abstract: The preparation of layered polymer nanocomposites using layered silicates such as montmorillonite is one of the three preparation methods of polymer nanocomposites. The structure of montmorillonite in polymer has an important impact on the properties of nanocomposites. Therefore, there exists a structure-property relationship between montmorillonite structure and nanocomposites. Only by fully understanding this relationship can we completely grasp the great improvement brought by layered nanomaterials to the properties of polymer materials. The traditional teaching method is abstract and boring, which leads to students' inability to fully master it. In order to achieve better teaching effect, the author compares this structure-property relationship with famous dishes, and draws exquisite corresponding pictures. Finally, through visual teaching, their understanding and mastery of this kind of relationship is enhanced in fun. Practice proves that the students have a comprehensive grasp of structure-property relationship, leading to a good teaching effect recognized by most students.

Key words: Layer polymer nanocomposites; Structure-property relationship; Visualization teaching